

KOPER

Essentieel element

In het nieuws hoor je vaak dat er weer een koperen bovenleiding is gestolen. Het kleurige metaal is zo veel waard dat dieven er hun leven voor wagen. Ook ons lichaam kan niet zonder. Voor de werking van computers en elektrische apparaten is het essentieel en zonder koper klinkt een orkest wel heel erg kaal. Meer dan een miljard jaar geleden begon de kopertijd. Primitieve eencellige organismen op aarde gebruikten toen vooral ijzer in hun stofwisseling. Maar doordat de zuurstofconcentratie in de lucht langzaam steeg, daalde de hoeveelheid ijzer die ze konden gebruiken. Ijzer reageert namelijk met zuurstof tot een onoplosbare verbinding. Het slaat neer als vaste stof, zodat organismen het niet meer kunnen opnemen. Koper was een bruikbaar alternatief. Dat bleek een gouden greep van de natuur: met koper kunnen eencellige organismen evolueren tot meercellige organismen. We danken ons bestaan dus mede aan het element.

Koper staat makkelijk elektronen af. Daardoor is het geschikt als actief onderdeel van een enzym of ander eiwit in biologische systemen zoals ons lichaam. Het zorgt voor het elektronentransport. Ook regelt het de reactiviteit van een zuurstofmolecuul in belangrijke biologische processen. In weekdieren zorgt het voor het zuurstoftransport. Deze hebben letterlijk blauw bloed, omdat verbindingen met koper vaak blauw van kleur zijn. Verder is het element nuttig in katalysatoren om methanol te produceren of geneesmiddelen te synthetiseren.

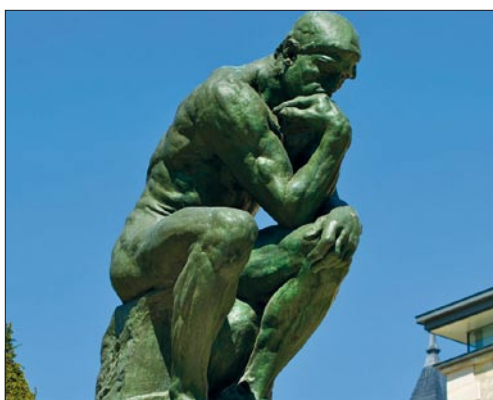
In deze Chemische Feitelijkheid

- De Context: Waar komt koper vandaan? Waar is het voor nodig? En hoe win je het terug na gebruik?
- De Basis: Waarom heeft koper zo veel toepassingen?
- De Diepte: Koper is onmisbaar voor mens en dier. Welke rol speelt het in het lichaam?

Koper bewijst al eeuwen zijn nut als materiaal voor gereedschap, potten en pannen. Voor mens en dier is koper zelfs onmisbaar. Het speelt namelijk een **essentiële rol** bij het transport van zuurstof in bloed.

Al miljoenen jaren waarddevol

Zo'n 20 jaar geleden stuitte een wandelaar in de Oostenrijkse Ötztaler Alpen op een gemummificeerd lijk. Het bleek een jager te zijn die rond 3.300 v. Chr. was gestorven. Ötzi, zoals hij werd gedoopt, droeg gereedschap bij zich van koper. De mens was dus al in staat koper uit erts te isoleren en bewerken, lang voordat hij rond 800 v. Chr. voorwerpen van ijzer ging gebruiken. Al meer dan 10.000 jaar geleden begon de kopertijd, toen is koper geïsoleerd uit mineralen zoals malachiet en azuriet, zo blijkt uit opgravingen. Tussen de ijzertijd en de kopertijd ligt de bronstijd. Vanaf zo'n 3.000 jaar v. Chr. maakten mensen gereedschap, wapens, sieraden en beelden vooral van brons. Ze ontdekten al snel dat koper te zacht was om goed gereedschap van te smeden en experimenteerden met mengsels van metalen, legeringen genoemd. Een legering van koper en tin, ofwel brons, bleek het meest geschikt. Het verhaal gaat dat dit mengsel is ontdekt in Syrië, in een mijn die zowel kopererts als tinerts bevatte. Het koper uit deze streek was uitzonderlijk hard en werd Aziatisch koper genoemd. Het is zeer waarschijnlijk brons geweest.



Sommigen zien alleen de materiële waarde van koper.

De manier waarop je koper uit erts wint, is sindsdien niet zoveel veranderd. De belangrijkste bronnen van koper zijn mineralen van koperoxiden, -carbonaten en -sulfiden, zoals tenoriet, malachiet en chalcopryiet. Al in de oudheid bewerkte men kopererts door het te malen en daarna tot hoge temperatuur te verhitten waarbij kopermetaal zich afscheidt.

MALEN EN SCHEIDEN

Ertswinning gebeurt tegenwoordig vooral in Chili, Peru en de VS. Eerst wordt het erts, dat minder dan 1 procent koper bevat, in een machine gemalen. Vervolgens mengt men het erts met water en oppervlakte-actieve stoffen ('zeep'). Door die suspensie wordt lucht geblazen. De hydrofobe kopersulfide deeltjes bewegen met de lucht mee naar boven en gaan op het oppervlak drijven. Daar worden ze vervolgens afgeschept. Niet bruikbaar materiaal zoals zand en steen blijft achter.

Er zijn diverse methodes beschikbaar om zuiver koper uit het mineraal te halen, afhankelijk van de soort erts. Sulfidehoudende mineralen zoals chalcopryiet (CuFeS_2) zet je eerst om in kopersulfide bij hoge temperatuur. Door

verdere verhitting met lucht wordt dit omgezet in elementair koper en SO_2 .

Koperoxide-ertsen worden opgelost in zwavelzuur, waarbij kopersulfaat (CuSO_4) ontstaat. Uit die oplossing kun je met elektrolyse zuiver koper winnen. Het is ook mogelijk om geconcentreerde kopererts tot hoge temperatuur te verhitten. Het koper smelt dan (vandaar de naam 'smelting') en is af te scheiden.

Veel enzymen in ons lichaam bevatten koperionen als belangrijkste onderdeel. Zo legt een koperhoudend enzym ijzerionen vast in hemoglobine, de transporteur van zuurstof in ons bloed. Een tekort aan koper is dan ook ongezond. De gezonde dosis koper die we dagelijks binnen moeten krijgen ligt rond de 1,5 à 3,5 mg. Dat krijg je makkelijk binnen via kraanwater, brood, groente, fruit en chocola. Een tekort aan koper komt niet vaak voor, tenzij je een grote overdosis vitamine C inneemt. Meer dan 25 sinaasappels per dag stoort de opname van koper in je lichaam. Ook de erfelijke ziekte van Menkes zorgt voor een kopertekort. Kinderen met die ziekte hebben een ontwikkelingsachterstand en worden meestal niet oud.

Een overschot aan koper ontstaat meestal door verontreiniging van voedingsmiddelen. Acute symptomen zijn buikpijn, misselijkheid, braken, diarree en een overproductie van speeksel. Ook de erfelijke ziekte van Wilson veroorzaakt een overschot aan koper. Daarbij worden de lever en hersenen aangetast. Sommige patiënten krijgen een kenmerkende bruine ring rondom de iris. Geneesmiddelen voor de ziektes van Menkes of Wilson bestaan helaas niet.

MILIEUVERVUILING

Hoewel een overschot niet vaak voorkomt, is het niet geheel ondenkbaar. Via het bier bijvoorbeeld. Voor het brou-

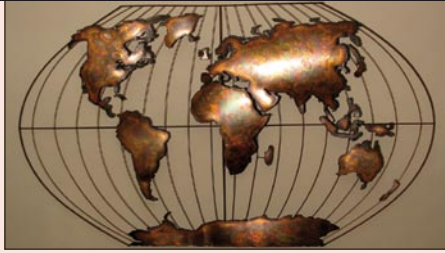
CYPRUS

Koper is vernoemd naar het eiland Cyprus. In de oudheid werd daar namelijk koper gewonnen uit erts. De Latijnse benaming *aes cyprium* (erts van Cyprus) werd verbasterd tot *cuprum*, Latijns voor koper.



RECYCLING VAN KOPER UIT AS

Koperresten zoals bedrading en buizen zijn eenvoudig in te zamelen en om te smelten. Ook legeringen en mengsels zoals brons en messing of gesoldeerd koper zijn prima te recyclen omdat het niet altijd nodig is om zuiver koper terug te winnen. En in asfalt zit soms meer koper dan in een kopermijn. Dat koper is afkomstig uit de metaalslakken die overblijven na een ontginningsproces en die worden verwerkt in asfalt. Ook verbrandingsassen bevatten koper. Het bedrijf Elemetal uit Delft heeft een methode ontwikkeld om kleine restjes koper uit de overgebleven as van afvalenergiecen-



trales te winnen. Met die zogeheten bodemas kun je bijvoorbeeld wegen ophogen. Elemetal liet in een pilotproject zien dat je uit 8.000 kg as 24 kg koper kunt winnen.

Daarvoor spoelt het bedrijf de bodemas met een alkalische oplossing met een geheime samenstelling. Enkel koper lost in de vloeistof op. Na het spoelen leid je de oplossing naar een elektrolytische cel waar koper neerslaat op de kathode, terwijl aan de anode zuurstof vrijkomt. Het koper is 99,99 procent zuiver en is zo te gebruiken. In de loop van 2013 moet in het Zeeuwse Sluiskil een verwerkingsinstallatie gereed zijn die 100.000 ton bodemas kan verwerken tot 300 ton koper. De directe kosten zijn volgens het bedrijf vergelijkbaar met de winning van koper uit erts, namelijk zo'n 2,60 euro per kg. |

wen van bier gebruikte men tot zo'n 25 jaar geleden koperen vaten. Die roesten minder dan ijzer en geleiden de warmte goed. Maar sommige stadia van het bierbrouwsel zijn licht zuur. Op dat moment kan koper oplossen en in het bier terecht komen. Een beetje koper is gezond, maar een te hoge concentratie is schadelijk en geeft een afwijkende smaak aan het bier. Veel waterleidingen zijn ook van koper. Maar omdat drinkwater niet zuur is, blijft de concentratie van koper in leidingwater altijd onder de toelaatbare grens van 1 mg per liter.

Een andere manier waarop koper in het milieu kan belanden is langs spoorlijnen. Slijtage van de koperen bovenleidingen levert een lichte verontreiniging in de bodem op. Maar het element komt vooral terecht in het milieu door het gebruik in de landbouw, als verrijkt veevoer, in kunstmest en bestrijdingsmiddelen. Er komt eveneens veel koper in de grond door de industrie, bijvoorbeeld metaalbewerking of afvalverwerking. Het is wijdverspreid in de natuur. De kans op schade is vooral groot voor organismen zoals bacteriën, schimmels, algen en weekdieren. Verder hoopt het zich op in schaaldieren zoals oesters en in vissen. Grotere organismen zoals planten en dieren beschikken over regulatiemechanismen, waardoor de koperconcentratie meestal niet te hoog oploopt.

WAARDEVOL

Wereldwijd gebruiken we bijna 20 miljoen ton koper per jaar. Daarvan komt 16 miljoen ton vers uit de mijnen. Dat is dus niet voldoende. Waarschijnlijk is de voorraad koper die gemakkelijk is te winnen binnen 25 jaar op. Recycling van koper voorziet in de rest van de almaar stijgende vraag. Bijvoorbeeld de vraag van opkomende landen als China die veel elektronica produceren waar koperdraad

in zit. Door de schaarste steeg de prijs van koper in 2011 naar een record van ruim 7.000 euro per ton (7 euro per kg). Begin 2013 lag die prijs rond de 6 euro per kg. Voor gerecycleerd koper betaalt men bijna

net zo veel. De waarde is zo nauwkeurig bekend omdat er net als bij goud en zilver in koper gehandeld wordt op de beurs. Dat levert ook meteen een probleem op: koper toegepast in de openbare ruimte is kwetsbaar voor diefstal. Het aantal koperdiefstallen is, net als de koperprijs, de laatste jaren flink gestegen. Alleen spoorbeheerder ProRail meldt al meer dan vijfhonderd koperdiefstallen per jaar.

Koperdiefstal is evenwel kruimeldiefstal. Een of twee personen kunnen hooguit een paar honderd kg koper stelen. Dat levert ze misschien zo'n 2.000 euro op en een heel groot risico. Er zijn al enkele koperdieven omgekomen door elektrocutie. Voor de maatschappij hebben die diefstallen grote gevolgen. Koperen elektriciteitsleidingen, hoogspanningsleidingen en treinwissels zijn geliefd bij koperdieven en leggen de elektriciteitsvoorziening en het treinvervoer plat. In 2011 is in Zevenaar bijvoorbeeld 300 meter koperdraad gestolen, waardoor twee treinen botsten. De

schade: ruim 30 miljoen euro. Een ander treurig voorbeeld is de diefstal van een wereldberoemd koperen kunstwerk: De Denker van Rodin. Het beeld is in honderd stukken gezaagd teruggevonden. |

TOEPASSINGEN VAN KOPER



Op zilver na heeft koper de beste elektrische geleiding. Omdat koper veel goedkoper is dan zilver, wordt dit bijna in alle **elektronica** toegepast.



Omdat koper zacht is, is het makkelijk te verwerken tot **pijpen** voor waterleidingen en koel- en verwarmingssystemen. Het geleidt de warmte goed en is corrosiebestendig.



Koper gaat lang mee en er zijn makkelijk bijzondere vormen van te maken. Het ziet er waardevol uit en roest niet. Daardoor is het een populair bouw materiaal voor bijzondere **architectuur**.



Vanwege de goede verwerkbaarheid en kleurverandering naar groen tot zwartgroen (patina) is het materiaal ook geliefd bij **kunstenaars**.



Koperen munten zijn duurzaam omdat ze niet aangetast worden door roest of zeewater. Moderne koperkleurige **munten** zijn vanwege de hoge koperprijs gemaakt van zink met een laag koper.



Coating met het roodgekleurde koper(II)oxide beschermt tegen de **aangroei** van algen, zeepokken en andere organismen op de romp van een schip. En dat bespaart weer brandstof.



In de koper- en brons tijd van 10.000 tot 2000 jaar geleden maakten mensen **wapens** van koper en later brons. De ijsmummie Ötzi droeg deze koperen bijl zijn schatting 5.000 jaar geleden.



De meeste koperen **blaasinstrumenten** zoals de trompet, saxofoon, trombone zijn van messing gemaakt, een legering van koper en zink.



Tot zo'n 25 jaar geleden werd **bier** in koperen ketels gebrouwen. Nu zijn dat vaak roestvrijstalen ketels met een koperen laagje aan de buitenkant.

Koper is alomtegenwoordig. Van elektrische bedrading tot waterleiding, van industriële hulpstof tot **supergeleider**. Waarom het element zo geschikt is voor zulke uiteenlopende toepassingen? De elektronenconfiguratie verklaart alles.

De specialiteit van de elektronen

Bekende koperverbindingen hebben vaak prachtige, felle kleuren. Zo is kopersulfaat fel blauw, koper(II)oxide zwart, koper(I)oxide rood en gehydrateerd koperchloride groen. Ze vinden dan ook toepassing als kleurstof voor leer, verf en zelfs vuurwerk. Maar koper heeft veel meer nuttige eigenschappen en dat komt voornamelijk door de bijzondere manier waarop het atoom in elkaar zit.

KOPERIONEN

Koper is een zogeheten overgangsmetaal van groep II van het periodiek systeem. Dat betekent dat de op een

AANGROEIWERENDE VERF

Aangroeiwerende middelen zoals koperhoudende verf met koper(I)oxide, zijn giftig voor alles wat op een scheepsrump wil groeien, zoals algen en zeepokken. Doordat koperionen uit de verf in het water lekken, hopen ze zich op bijvoorbeeld op de bodems van meren en rivieren. Ook daar zijn ze giftig voor het onder water leven. Deze zogenaamde antifouling zijn daarom behoorlijk omstreden, maar volledig verboden zijn ze nog niet. Voor het gebruik van de giftigere tinhoudende antifouling geldt wel een internationaal verbod.



EIGENSCHAPPEN VAN KOPER

Symbool	Cu
Verschijsing:	Rood metallische vaste stof
Atoomnummer:	29
Atoommassa (u):	63,546
Elektronenconfiguratie:	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹
Dichtheid (kg per dm ³):	8,96
Smeltpunt (°C):	1.085°C

na buitenste elektronenschil, de 3d-schil, geheel gevuld is met elektronen (3d¹⁰) en de buitenste, de 4s-schil, bevat één elektron (4s¹). Koper staat makkelijk elektronen af en komt in verbindingen dan ook het meest voor als kation.

Het meest voorkomende is een koperaatoom dat twee elektronen heeft afgestaan. Dat schrijf je als Cu(II) of koper(II), zoals in koper(II)sulfaat. Verder komen Cu(I) en soms Cu(III) voor. Koper(I) bestaat bijvoorbeeld als oxide (Cu₂O of wel cupro-oxide), dat als actieve verbinding in antifouling-verven zit.

Cu(I)-verbindingen in een waterige oplossing zijn echter instabiel, ze vallen snel uiteen in vast koper en een Cu²⁺-ion. De reden hiervoor is niet direct duidelijk. Immers, een Cu⁺-ion heeft een elektronenconfiguratie van 3d¹⁰, een heel stabiele configuratie van een geheel gevulde elektronenschil zonder ongepaarde elektronen. Het blijkt echter energie op te leveren voor Cu(I)-verbindingen om te splitsen in Cu(o) en Cu(I). Met andere woorden: de redoxpotentialen van de oxidatiereactie van Cu(I) naar Cu(II) en de reductiereactie

van Cu(I) naar Cu(o) zijn bij elkaar opgeteld positief.

Een driewaardig koperkation ten slotte wordt gevormd door oxidatie van koper(II) in een basische oplossing, waarbij de verbinding MCuO₃ ontstaat (De letter M staat symbool voor een alkalimetaal zoals natrium of kalium). Koper(III)-verbindingen zijn belangrijk als keramische supergeleiders (zie kader).

KOPERKATALYSE

Doordat koper makkelijk elektronen afstaat en opneemt is het een goede kandidaat voor allerlei toepassingen, bijvoorbeeld als katalysator. Dat het atoom drie keer achter elkaar één elektron kan afstaan is uniek voor het element, van Cu naar Cu(I), Cu(II) en ten slotte Cu(III) en vice versa. De redoxpotentialen van die overgangen zijn niet te hoog, zodat ze ook gemakkelijk verlopen. Vrijwel alle katalytische voordelen van koper zijn terug te voeren op die eigenschappen.

Ook zilver of palladium bezitten vergelijkbare eigenschappen maar zijn veel duurder in het gebruik. De grotere toxiciteit van de laatstgenoemde elementen speelt eveneens een rol in de keuze voor koper als katalysator. IJzer is soms een goed alternatief, maar veel ijzertzouten zijn onoplosbaar en slaan tijdens de reactie neer. Dat is meestal niet gunstig in een chemisch proces.

In de organische chemie gebruik je koper om talloze specifieke reacties te bewerkstelligen. Voorbeelden zijn C-C-, C-N- of C-O-bindingen, substitutiereacties en oxidatiereacties, bijvoorbeeld van

een alcohol naar een aldehyd. Ook zijn er talloze stereoselectieve omzettingen mogelijk. Veel van die reacties gebruik je als een van de stappen in een meerstapsynthese. Bij de synthese van diclofenac, een bekende ontstekingsremmer en pijnstillert, ontstaat een van de C-N-bindingen via een koper-gekatalyseerde koppelingsreactie.

In de industrie is de productie van methanol uit synthegas - een mengsel van koolmono-oxide en waterstof - een belangrijk voorbeeld van een koper-gekatalyseerde reactie. Het koper zit hierbij samen met zinkoxide gebonden in een zeoliet, een kleiachtige vaste stof van aluminiumoxide. Methanolproductie is een van de meest grootschalige industrieën met een productie van zo'n 50 miljoen ton per jaar.

GOEDE GELEIDER

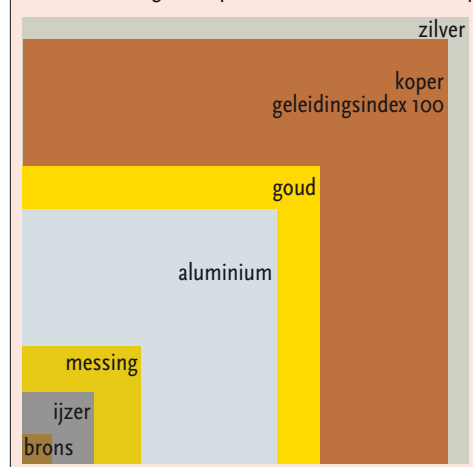
Katalytisch is koper dus vooral actief als kation. Maar koper heeft ook in metaalvorm allerlei interessante eigenschappen. Het is na zilver de beste geleider

der onder de metalen. Stel dat je de geleidbaarheid (een maat voor het gemak waarmee het metaal stroom geleidt) van koper op 100 indexeert, dan heeft zilver een iets betere geleidbaarheid van 105 en goud een veel minder goede waarde van slechts 70 (zie illustratie).

Geleiding in metalen vindt plaats doordat elektronen zich door het hele materiaal kunnen bewegen. Hoe snel ze van het ene uiteinde naar het andere uiteinde gaan, bijvoorbeeld in een elektriciteitsdraad, heet de mobiliteit. Hoe hoger de mobiliteit, hoe groter de geleidbaarheid van een metaal. Door te kijken naar de elektronenconfiguratie van een element kun je iets zeggen over hoe groot de mobiliteit en daarmee de geleidbaarheid zal zijn. Bijzonder in de configuratie van koper, $3d^{10}4s^1$, is het elektron dat in zijn eentje in de buitenste elektronenschil zweeft, de $4s$ -schil. Ook zilver en goud hebben zo'n ongepaard elektron in de buitenste elektronenschil. Ze staan immers onder koper in dezelfde groep in het periodiek systeem. Dit vrij los gebonden elektron is zo mobiel dat het voor de goede geleidbaarheid zorgt van alle drie de elementen.

GELEIDBAARHEID

De geleidbaarheid van diverse metalen in verhouding tot koper.



WARME SUPERGELEIDERS

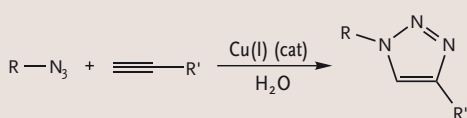
Het verschijnsel supergeleiding is al in 1911 ontdekt. Aanvankelijk vertoonden materialen die speciale eigenschap alleen bij zeer lage temperatuur vlak boven het absolute nulpunt. Pas in de jaren tachtig zijn ook materialen gevonden die supergeleiding laten zien bij hogere temperatuur tot zo'n 133 Kelvin (-140 °C). Zogeheten cupraten met de formule Cu_nO_m doen het het best, zoals yttrium-barium-koperoxide, bismut-strontium-calcium-koperoxide en kwik-barium-calcium-koperoxide. Koper is hierin formeel driewaardig ($Cu(III)$). De ontdekking van deze verbindingen heeft zelfs geleid tot een Nobelprijs voor de natuurkunde.

Overigens is nog niet goed bekend waarom de materialen supergeleidend zijn. Koper lijkt wel de bepalende factor, de andere elementen zorgen voor een stabiele kristalstructuur. In een laagtemperatuursupergeleidend materiaal zoals kwik verplaatsen elektronen zich per twee, de zogeheten Cooper-paren die een essentiële rol spelen bij supergeleiding. Dat gebeurt ook bij hogetemperatuursupergeleiders, maar wetenschappers hebben nog geen sluitende verklaring hoe dat kan. Cooper-paren zijn namelijk zeer zwak gebonden en door een verhoging van de temperatuur splitsen ze doorgaans op.

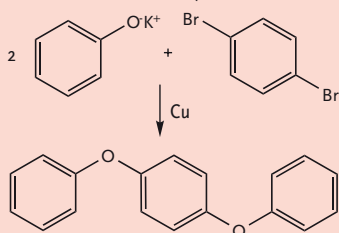
Een supergeleider doet dienst in toepassingen waar elektrische verliezen niet mogen voorkomen, bijvoorbeeld MRI scanners, deeltjesversnellers en een kernfusiereactor. Het lijkt handig dat het niet meer nodig is die apparaten te koelen tot het absolute nulpunt door de uitvinding van supergeleidende cupraten. Maar die keramische supergeleiders zijn in tegenstelling tot metallische supergeleiders eigenlijk nog te bros en niet resistent genoeg tegen sterke magneetvelden, om te kunnen gebruiken in deze toepassingen.

KOPER-GEKATALYSEERDE REACTIES

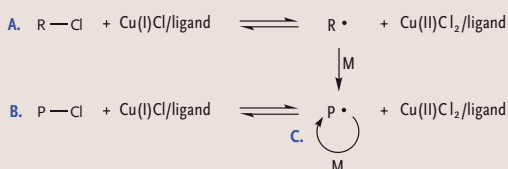
Klikchemie, ofwel Huisgen 1,3-dipolar cycloadditie van alkyne tot azides.



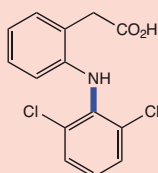
Synthese van polyfenyloxyde (PPO) voor elektronica via de Ullman-ethersynthese.



Atom transfer radicaal polymerisatie (ATRP) voor de productie van polystyreen, polyacrylaten en polyacrylamide.



Synthese van de C-N binding in diclofenac.



WARMTGELEIDING

Koper geleidt niet alleen elektriciteit, maar ook warmte extreem goed. Het warmt snel op en koelt ook weer zeer snel af. Die eigenschap is nuttig in bijvoorbeeld autoradiatoren die meestal van koper zijn gemaakt. Ook warmtewisselaars zijn vaak van koper. Het is tevens de reden waarom koperen pannen zo populair zijn bij koks. Het is handig wanneer je pan snel opwarmt en niet te lang heet blijft wanneer je het gas uitdraait omdat je dan de kooktijd van je gerecht exact kunt bepalen.

Overigens wint ook hier zilver het van koper: dat heeft een nog hogere warmtegeleiding. De warmtegeleidbaarheid van koper is 385 W/mK en die van zilver 406 W/mK. De volgorde is gelijk aan die van elektrische geleidbaarheid. Dat is geen toeval. De niet-gebonden elektronen die voor elektrische geleiding zorgen, kunnen ook warmte transporteren. Dat werkt ongeveer als volgt: vibraties in het rooster van atomen transporteren warmte in een vaste stof. De zogeheten fonons dragen die trillingen (dus energie ofwel warmte) over aan de elektronen. Doordat de elektronen in goed geleidende materialen vrij kunnen bewegen kunnen ze de warmte ook makkelijk transporteren.

Ijzer is nog steeds van levensbelang. Maar doordat de concentratie zuurstof in de atmosfeer van de aarde langzaam steeg, kwam het element prominent in beeld en speelt het inmiddels een cruciale biologische rol.

Onmisbare regelaar

De biologische geschiedenis van koper begint ruim een miljard jaar geleden. Een klein, eencellig organisme, een cyanobacterie, ontwikkelde zich en begon zuurstof te produceren. Tot dan toe bestond de atmosfeer van de aarde vooral uit CO en CO₂. Primitieve organismen gebruikten met name ijzer in hun (anaerobe) stofwisseling. Maar zuurstof zorgde ervoor dat wateroplosbare ijzer(II)zouten werden geoxideerd tot onoplosbare ijzer(III)zouten. Ijzer werd schaars en organismen die het gebruikten moesten op zoek naar een alternatief.

Koperzouten waren wel aanwezig op de jonge aarde, maar tot dan toe enkel van de onoplosbare soort, namelijk koper(I). Zuurstof oxideerde ook deze verbindingen en er ontstonden oplosbare koper(II)zouten. Bovendien werden onbruikbare kopersulfiden geoxideerd tot kopersulfaten. Organismen evolueerden,

zodat ze naast ijzer ook koperverbindingen konden gebruiken voor hun stofwisseling. En er ontstonden voor het eerst meercellige organismen. De biologische ijzertijd ging langzaam over in een ijzerkopertijd. Ijzer is nog steeds een belangrijk element in biologische processen, maar koper speelt minstens net zo'n belangrijke rol. Zo zorgde de 'vervuiling' van de atmosfeer met zuurstof een miljard jaar terug voor een grote stap voorwaarts in de ontwikkeling van het leven.

ACTIVEREN EN REGULEREN

Koper is, net als ijzer, heel geschikt voor redox-reacties. Cu⁺ staat makkelijk een elektron af en wordt Cu²⁺, dat weer net zo eenvoudig elders een elektron opneemt. Zo kan een Cu-complex, gebonden aan een eiwit of enzym, zorgen voor de overdracht van elektronen in een groot aantal biochemische processen.

De zogeheten blauw-kopereiwitten zijn goed in die elektronenoverdracht, bijvoorbeeld in de fotosynthese waar het eiwit plastocyanine een belangrijke rol speelt. Het eiwit regelt het transport van elektronen van fotosysteem II, dat licht opvangt en daarmee elektronen vrijmaakt, naar fotosysteem I, de volgende stap in fotosynthese.

Een tweede belangrijke taak van koper in biologische processen is het controleren van de reactiviteit van zuurstof. Koper kan als een van de weinige elementen O₂ reversibel binden en is daarom zo geschikt voor deze taak. Een groot deel van de biochemische processen is afhankelijk van dat molecuul, maar zuurstof is van zichzelf niet zo reactief en moet geactiveerd worden. Gecomplexeerd koper is goed in het binden van O₂, waardoor het reactief wordt. Een voorbeeld van deze activering van zuurstof door koper is het enzym cytochroom c oxidase. Dat doet zijn werk in de mitochondria (de energiefabriekjes van de cel). Het bindt daar een zuurstofmolecuul en reduceert dat tot water.

Echter, té reactief is ook niet goed. Dan ontstaan de zogeheten vrije radicalen die schade kunnen aanrichten aan cellen. Kopereiwitten neutraliseren die vrije radicalen, bijvoorbeeld in het enzym superoxide dismutase, dat vaak koper bevat. Het superoxide anion (O₂^{•-}) is een radicaal dat veel schade kan aanrichten. Het enzym laat twee superoxide anionen met elkaar reageren tot het veel minder schadelijke O₂ en H₂O₂.

Bij zoogdieren zorgt koper er voor dat ijzer bruikbaar wordt in het lichaam. Het ijzer dat de darmen opnemen, is tweewaardig Fe(II). Het koperhoudende eiwit ceruloplasmine zorgt voor de oxida-

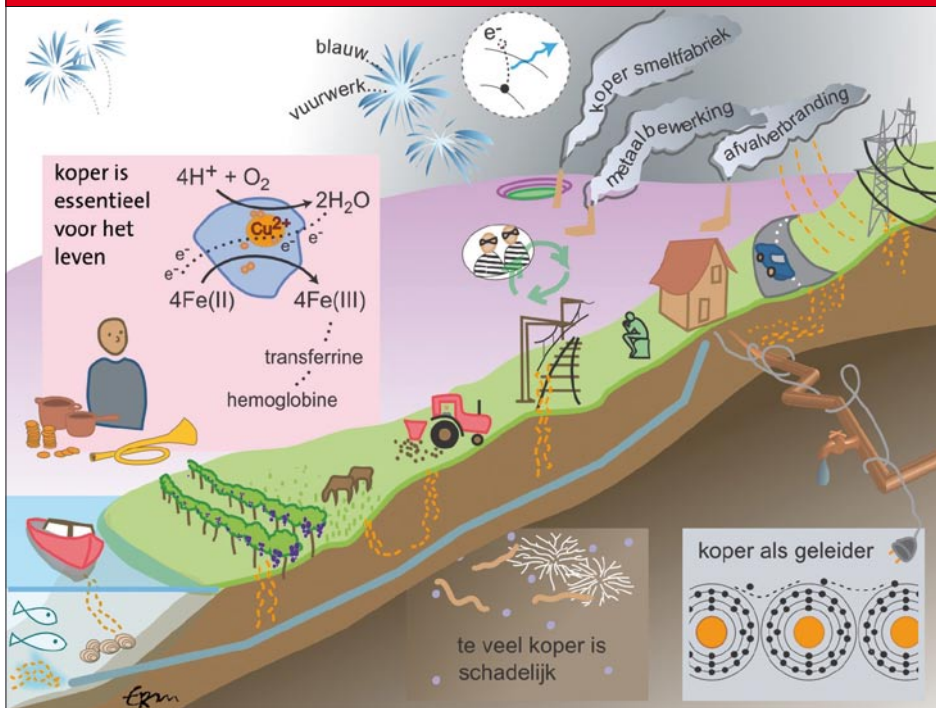
KOPER ALS BESTRIJDINGSMIDDEL

Voor kleinere organismen zoals bacteriën, schimmels, algen maar ook insecten is koper al schadelijk in zeer kleine hoeveelheden. In de landbouw wordt het toegevoegd aan middelen tegen schimmels(fungiciden) en bacteriën (bactericiden). Een bekend voorbeeld is Bordeauxse pap, een mengsel van CuSO₄ en gebluste kalk in ongeveer 100 keer zo veel water. De pap wordt op de stam van druivenranken gesmeerd om ze te beschermen tegen aantasting door meeldauw. De werking is vergelijkbaar met veel van de nuttige functies die koper heeft: Cu²⁺ bindt aan essentiële eiwitten in de cellen van de schimmels en bacteriën en vergiftigt ze op die manier. Het gebruik van de pap is omstreeden. Het koper kan zich ophopen in de bodem van de wijngaard. Er zijn

concentraties van meer dan 200 mg/kg gevonden, terwijl het natuurlijke niveau tussen de 2 en de 60 mg Cu per kg bodem ligt. Andere bestrijdingsmiddelen op basis van koper die in Europa zijn toegelaten zijn koper(II)hydroxide, koper(II)oxide en koperoxychloride (3Cu(OH)₂•CuCl₂). |



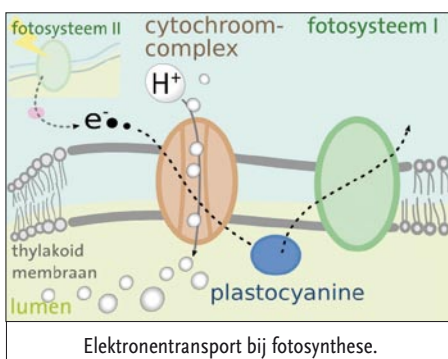
KOPER IN ONZE OMGEVING



tie van Fe(II) naar Fe(III). In die laatste vorm kan het eiwit transferrine het ijzer in bloed (hemoglobine) binden, zodat het zijn functie als zuurstoftransporteur kan verrichten. Ook kleurt hemoglobine ons bloed rood.

BLAUW BLOED

Weekdieren, schaaldieren en octopussen, en geleedpotigen zoals kreeften hebben geen bloed waarin hemoglobine voor de zuurstofoverdracht zorgt. Deze organismen hebben hemolymf, een vloeistof die de functies van bloed en lymfevocht combineert. Hemolymf bevat grote eiwitaggregaten in plaats van bloedcellen. Het daarin aanwezige eiwit hemocyanine dat voor de binding van zuurstof zorgt bevat koper in plaats van ijzer. In geoxideerde toestand is hemocyanide blauw en hebben weekdieren blauw bloed. Onder de koude omstandigheden met weinig zuurstof waar weekdieren en kreeftachtigen vaak in leven is het



een efficiëntere bloedtransporteur dan bijvoorbeeld hemoglobine.

Een teveel aan koper zorgt bij bijvoorbeeld vee voor hemolyse, het kapot gaan van de rode bloedlichaampjes. Mensen die lijden aan de ziekte van Wilson hebben een genetische afwijking waardoor ze teveel koper opslaan. Ook zij krijgen soms hemolyse en lever- en hersenaandoeningen.

Een tekort aan koper zorgt voor een tekort aan ijzer en veroorzaakt daarmee bijvoorbeeld bloedarmoede. Ondervoede kinderen lijden hier vaak aan.

De menselijke cel heeft een gecompliceerd systeem om de hoeveelheid koper in de cel binnen nauwe grenzen te houden. Kopertransporteiwitten albumine en ceruloplasmine regelen de in- en uitgaande stroom. Wanneer je een koperoverschot hebt, dan wordt dat afgevoerd door metallothioneine. Deze cysteinerijke eiwitten worden in de lever en nieren aangemaakt wanneer er een overschot is aan schadelijke metalen zoals koper, zink, kwik of cadmium. Het peptide cysteine bevat zwavel dat makkelijk aan metalen zoals koper bindt waarna het ontstane complex wordt afgevoerd.

CHAPERONES

De zogenoemde chaperone-eiwitten begeleiden vrije ionen in het lichaam netjes van de ene plek naar de andere plek. Daarmee zorgen deze kleine eiwitten er voor dat er geen vrije koper-

WEG MET MRSA

Recent onderzoek wijst erop dat koper dezelfde antimicrobiële werking vertoont als zilver. Eerder bleek uit onderzoek van KIWA Water research al dat in water uit koperen leidingen veel minder legionellabacteriën voorkomen dan in leidingen van bijvoorbeeld kunststof of rvs. In de VS wordt onderzoek gedaan naar de antimicrobiële werking van koper in ziekenhuizen op oppervlakken die men vaak aanraakt, zoals deurkrukken, bedranden, stoelen en toiletzittingen.

De onderzoekers vermoeden dat het koper de membranen van de bacteriën kapotmaakt. Ook koperionen vrijgekomen door corrosie kunnen schade toebrengen aan de bacteriën. Eenmaal beschadigd verliest het membraan zijn beschermende werking en kan koper binden aan allerlei vitale eiwitten en enzymen. Studies in het lab laten zien dat een kolonie ziekenhuisbacteriën, waaronder MRSA en *Staphylococcus aureus*, op een koperen plaat snel afsterft.



ionen door het lichaam gaan zwerven en ernstige schade aanrichten, omdat ze zo reactief zijn voor zuurstof. De erfelijke ziekte van Menkes blijkt het gevolg van een defect in een chaperone. De ziekte is recessief en wordt overgedragen via het X-chromosoom zodat het vrijwel alleen bij jongens voorkomt. Door het koperetekort lopen de jonge patiëntjes een groeiachterstand op, hebben slappe spieren en overlijden meestal jong. Onderzoek naar deze ziekte wordt bemoeilijkt omdat de concentratie van de chaperones zo laag is dat ze enkel met geavanceerde technieken voor eiwitonderzoek (proteomics) kunnen worden onderzocht. Hoe binden ze het koper? Hoe weet het eiwit dat het koper moet binden en geen ijzer? Dat zijn vragen waar wetenschappers momenteel aan werken. En voor het deelonderzoek naar metalen in eiwitten bedacht men een speciale naam: 'metalomics'.

Meer weten

AANBEVOLEN LITERATUUR

- R. R. Crichton & J.-L. Pierre (2001) Old Iron, Young Copper : from Mars to Venus. *BioMetals* 14: 99–112.
- Thijs van Velzen, 'As wassen', *De Ingenieur* nr 8, 18 mei 2012, p. 30-31.
- Building Better Healthcare Special Report, 'Copper in hospitals' december 2012.
- Chemische Feitelikheden 288, Corrosie; 277, Goud; 141, Aangroeiwering; 102, Zilver; 40, Koper.

AANBEVOLEN WEBSITES

- www.lenntech.nl/periodiek/elementen/cu.htm: achtergrondinformatie per element.
- www.copper.org: internationale organisatie voor koper met veel informatie in het Engels.
- www.antimicrobialcopper.com: website die geheel is gewijd aan antimicrobiële eigenschappen van koper (Engels).

VOOR OP SCHOOL

1. Goud en zilver komen als metaal in de natuur voor. Dit heet gedegen goud, gedegen zilver. Waarom komt koper niet of zeer zelden als gedegen koper voor in de natuur?
2. Uit welke metalen bestaan de legeringen brons en messing? Geef ook de meest gebruikte percentages koper.
3. Leg met hulp van kristalroosters (metaalroosters) uit waarom een legering meestal steviger is dan een zuiver metaal.
4. Geef de reactievergelijking voor de reactie waarbij CuO oplost in zwavelzuur. Is dit een redoxreactie?
5. Wat maakt koper(ionen) geschikt als katalysator?
6. Geef het onderscheid tussen elektrolyse van een koper(II)sulfaatoplossing en een elektrochemische (galvanische) cel.

KOPEREN TOILETBRIL



Vermoedelijk bacterievrij maar niet goedkoop.

7. Leg uit waarom Cu(II)-verbindingen meestal wel een felle kleur hebben (blauw tot groen) en Cu(I)-verbindingen niet.
8. Geef drie manieren waarop koper(zouten) in de voedselketen kunnen komen.
9. In zuur bier kan koper oplossen. Licht dit toe met de (standaard)elektrodepotentiaal van koper en van zuurstof in zuur milieu.
10. De notatie van de elektronenconfiguratie verschilt per (leer)boek. Soms zie je $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ en soms $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$. Vanwaar deze verschillende notaties?

COLOFON

Chemische Feitelikheden: actuele encyclopedie over moleculen, mensen, materialen en milieu. Losbladige uitgave van de KNCV, verschijnt driemaal per jaar met in totaal tien onderwerpen.

Redactie:
Corry van Driel (C2W), Franny Scholte (C2W), Gerard Stout (NHL Hogeschool), Nienke Beintema

Basisontwerp: Menno Landstra

Redactie en realisatie:
Bèta Publishers, tel. 070-262 91 00
info@betapublishers.nl

Opmaak:
F.Koeman DTP Services
f.koeman@casema.nl

Fotoverantwoording:
Foto's zonder bronvermelding zijn afkomstig van www.dreamstime.com

Uitgever:
Sijmen Philips, Bèta Publishers
Postbus 19949, 2500 CX Den Haag
tel. 070-26 29 100, info@betapublishers.nl

Abonnementen:
Abonnementenland, Antwoordnummer 1822
1910 VB Uitgeest
tel. 0900-226 52 63 (€ 0,10/minuut)
klantenservice@aboland.nl

Abonnementen kunnen elk gewenst moment ingaan. Wij hanteren de opzegregels uit het verbintenissenrecht. Wij gaan ervan uit dat Chemische Feitelikheden altijd wordt ontvangen uit hoofde van het beroep.

Hierdoor wordt het abonnement automatisch met een jaar verlengd tenzij 2 maanden vóór de einddatum een opzegging is ontvangen.

Een abonnement op Chemische Feitelikheden geeft via de website toegang tot tien nieuwe edities per jaar en het totale online archief. Daarnaast ontvangen abonnees in drie zendingen per jaar de losbladige edities.

Tarieven vanaf 2013
Voor particulieren:
Online toegang met inlogcode en papieren editie (inclusief verzamelmap): € 81,95.
Leden van KNCV, KVCV en NVON krijgen € 10,- korting.

Voor bedrijven en (onderwijs)instellingen:
Onbeperkt toegang tot de digitale edities op basis van IP-adres en papieren editie in drievoud (inclusief verzamelmappen): € 246,-.

KOPER

editie 70
nummer 293
april 2013

Met dank aan:

- Dr. Martin Feiters, Radboud Universiteit Nijmegen
m.feiters@science.ru.nl
- Prof.dr. Bert Klein Gebbink, Universiteit Utrecht,
r.j.m.kleingebbink@uu.nl

ISSN 0168-3349

KNCV